

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-169982

(43)公開日 平成8年(1996)7月2日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 9/02	K C N			
C 0 8 J 3/12		Z		
C 0 8 K 7/24	K C L			
// C 0 8 L 101:00				

審査請求 未請求 請求項の数23 F D (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平7-245240	(71)出願人	390023135 ローヌ・プーラン・シミ RHONE-POULENC CHIMI E フランス国92408クールブボワ、ケ・ポー ル・ドゥーメ、25
(22)出願日	平成7年(1995)8月31日	(72)発明者	ドミニク・デュピュイ フランス国ドゥイユ・ラ・バル、リュ・ガ リエニ、60
(31)優先権主張番号	94-10545	(72)発明者	ドミニク・ラバル フランス国ヌイイ・スュル・セヌ、リ ュ・ド・シャルトル、18ビス
(32)優先日	1994年9月2日	(74)代理人	弁理士 倉内 基弘 (外1名)
(33)優先権主張国	フランス (F R)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機ポリマー-炭酸カルシウム複合粒子、中空炭酸カルシウム粒子、それらの製造方法、それらのプラスチック及びエラストマー中の充填材又は添加剤としての使用

(57)【要約】

【課題】 プラスチックの衝撃強さと剛性とを同時に強化することができる製品及びエラストマーに低温可撓性を付与することができる製品並びにこれらの製品を製造することができる方法を提供すること。

【解決手段】 ラテックスを水酸化カルシウムと接触させる工程及び得られたラテックスと水酸化カルシウムとの混合物に二酸化炭素を添加してラテックス粒子上に炭酸カルシウムを沈殿させる工程を含む方法によって複合粒子の懸濁液が製造され、この懸濁液を乾燥させることによって有機ポリマーコアが炭酸カルシウムで少なくとも部分的に被覆されて成る5 μ mを超えない平均粒径を有する複合粒子が製造され、この複合粒子を焼成することによって5 μ mを超えない平均粒径を有する炭酸カルシウムシェルから成る中空粒子が製造される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機ポリマーコアが炭酸カルシウムで少なくとも部分的に被覆されて成ること、及び $5\mu\text{m}$ を超えない平均粒径を有することを特徴とする、複合粒子。

【請求項2】 炭酸カルシウムがカルサイトの形にあることを特徴とする、請求項1記載の粒子。

【請求項3】 有機ポリマーがカルボキシレート、サルフェート又はスルホネート官能基を含有するスチレンーブタジエンコポリマー及びスチレンーブタジエンーアクリルアミドコポリマーから選択されることを特徴とする、請求項1又は2記載の複合粒子。

【請求項4】 有機ポリマーが有機ポリマー中に存在するイオン形成性モノマーの重量の1～50%の範囲のカルボキシレート官能基含有率及び有機ポリマー中に存在するイオン形成性モノマーの重量の5%未満のアミド官能基含有率を有することを特徴とする、請求項3記載の複合粒子。

【請求項5】 有機ポリマーのガラス転移温度が -80°C ～ 200°C の範囲であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の複合粒子。

【請求項6】 $5\mu\text{m}$ を超えない平均粒径を有する、炭酸カルシウムシェルから成る中空粒子。

【請求項7】 シェル又は炭酸カルシウム層の厚さが 200nm を越えず、好ましくは $5\sim 70\text{nm}$ の範囲であることを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の粒子。

【請求項8】 0.50 を越えない、好ましくは 0.30 より低い分散指数を有することを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の粒子。

【請求項9】 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲の平均粒径を有することを特徴とする、請求項1～8のいずれかに記載の粒子。

【請求項10】 比表面積が $1\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ の範囲であることを特徴とする、請求項1～9のいずれかに記載の粒子。

【請求項11】 請求項1～5及び7～10のいずれかに記載の複合粒子を含有することを特徴とする、複合粒子の懸濁液。

【請求項12】 請求項6～10のいずれかに記載の中空粒子を含有することを特徴とする、中空粒子の懸濁液。

【請求項13】 請求項11記載の複合粒子の懸濁液の製造方法であって、

- ・ラテックスを水酸化カルシウムと接触させる工程、及び
- ・上で得られたラテックスと水酸化カルシウムとの混合物に二酸化炭素を添加し、それによってラテックス粒子上に炭酸カルシウムを沈殿させる工程を含むことを特徴とする、前記方法。

【請求項14】 ラテックスを水酸化カルシウムと接触

させる前にラテックスに安定剤を添加することを特徴とする、請求項13記載の方法。

【請求項15】 ラテックス 1kg あたりに安定剤 $1\sim 50\text{g}$ 、より好ましくは 20g 未満を添加することを特徴とする、請求項14記載の方法。

【請求項16】 ラテックスと水酸化カルシウムとの混合物に炭酸カルシウム生長抑制剤を導入することを特徴とする、請求項13～15のいずれかに記載の方法。

【請求項17】 $20\sim 40^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度において実施することを特徴とする、請求項13～16のいずれかに記載の方法。

【請求項18】 ラテックス粒子上に炭酸カルシウムを沈殿させた後の追加の熟成工程を含むことを特徴とする、請求項13～17のいずれかに記載の方法。

【請求項19】 請求項13～18のいずれかに記載の方法によって得られた懸濁液を乾燥させることを特徴とする、請求項1～5及び7～10のいずれかに記載の複合粒子の製造方法。

【請求項20】 請求項1～5及び7～10のいずれかに記載の複合粒子又は請求項19記載の方法によって得られた複合粒子を焼成することを特徴とする、請求項6～10のいずれかに記載の中空粒子の製造方法。

【請求項21】 請求項1～5及び7～10のいずれかに記載の複合粒子又は請求項19記載の方法によって得られた複合粒子を有機ポリマーについての溶剤中に入れることによって有機ポリマーコアを溶解させ、この混合物を遠心分離し、得られた中空粒子を乾燥させることを特徴とする、請求項6～10のいずれかに記載の中空粒子の製造方法。

【請求項22】 プラスチック又はエラストマー中に用いるための、請求項1～5及び7～10のいずれかに記載の複合粒子又は請求項19記載の方法によって得られた粒子から成る充填材又は添加剤。

【請求項23】 エラストマー中に用いるための、請求項6～10のいずれかに記載の中空粒子又は請求項20若しくは21記載の方法によって得られた粒子から成る充填材。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】この発明は、有機ポリマー及び炭酸カルシウムを基材とする複合粒子、中空炭酸カルシウム粒子及びこれら粒子の懸濁液に関する。この発明はまた、これら粒子及びこれらの懸濁液の製造方法並びにプラスチック及びエラストマー中の充填材又は添加剤としてのそれらの使用にも関する。

【0002】

【従来の技術】炭酸カルシウムは、 μ 規模の炭酸カルシウムを基材とする粒子をプラスチックに導入することによって熱可塑性材料に良好な剛性を付与することが知られている。この場合、プラスチックは改善された挙動を

示す。しかしながら、炭酸カルシウムで補強されたプラスチックは極めて脆くなり、その衝撃強さは弱くなるということがわかっている。

【0003】さらに、エラストマーの引裂抵抗及び耐摩耗性を改善するために、シリカ又はカーボンブラックの粒子の形の無機充填材をエラストマー、特にタイヤ用エラストマーに導入することが知られている。しかしながら、これらの補強されたタイヤは低温における可撓性に欠ける。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の第一の目的は、プラスチックの衝撃強さ及び剛性を同時に強化することができる製品並びにこの製品を製造することができる方法を提供することにある。本発明の第二の目的は、エラストマーに低温可撓性を付与することができる製品及びこの製品を製造することができる方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】従って、本発明は、まず初めに、有機ポリマーから成るコア（心部）が炭酸カルシウムで少なくとも部分的に被覆されて成る、 $5\mu\text{m}$ を超えない平均粒径を有する複合粒子に関する。次に、本発明は、炭酸カルシウムのシェル（外殻）から成る、 $5\mu\text{m}$ を超えない平均粒径を有する中空粒子に関する。本発明はまた、前記複合粒子の懸濁液にも関する。最後に、本発明は、前記中空粒子の懸濁液にも関する。

【0006】さらに、本発明は、

- ・ラテックスを水酸化カルシウムと接触させる工程、及び
 - ・上で得られたラテックスと水酸化カルシウムとの混合物に二酸化炭素を添加し、それによってラテックス粒子上に炭酸カルシウムを沈殿させる工程
- を含むことを特徴とする、前記の複合粒子の懸濁液の製造方法に関する。次に、本発明は、前記の方法によって得られた懸濁液を乾燥させることを特徴とする、複合粒子の製造方法に関する。本発明はまた、前記中空粒子の製造方法にも関する。第一の態様に従うと、この方法は、前記複合粒子を焼成することを特徴とする。第二の態様に従うと、この方法は、これらの同じ複合粒子を有機ポリマーについての溶剤中に入れることによって有機ポリマーコアを溶解させ、この混合物を遠心分離し、得られた中空粒子を乾燥させることを特徴とする。

【0007】最後に、本発明は、プラスチック及びエラストマー中の充填材又は添加剤として前記複合粒子を使用することに関する。本発明はまた、エラストマー中の充填材として前記中空粒子を使用することにも関する。

【0008】本発明のその他の特徴、詳細及び利点は、以下の説明及び実施例を読めばより明確になるだろう。

【0009】

【発明の実施の形態】まず初めに、本発明は、有機ポリ

マーコアが炭酸カルシウムで少なくとも部分的に被覆されて成る、 $5\mu\text{m}$ を超えない平均粒径を有する複合粒子に関する。より正確には、本発明に従う複合粒子は、有機ポリマーの粒子の表面が炭酸カルシウムの沈殿で少なくとも部分的に被覆されたものである。炭酸カルシウムは各有機ポリマーコアを部分的に被覆するだけであってもよく、完全に被覆してもよい。また、有機ポリマーコアの外側周縁層中に炭酸カルシウムが部分的に埋め込まれることもできる。これらの複合粒子は一般的に球の形にある。炭酸カルシウムは通常カルサイトの形にある。

【0010】複合粒子の組成の一部を形成する有機ポリマーの性状は、ラテックス粒子のタイプのもの、即ち共重合性有機モノマーの乳化（共）重合のための慣用の方法から得られた（コ）ポリマーの粒子のタイプのものである。

【0011】複合粒子の組成の一部を形成するこれらの（コ）ポリマーの中では、特に次のモノマーの重合から得られたものを挙げることができる：

（a）アクリル酸又はメタクリル酸のアルキル、ヒドロキシアルキル及びシクロアルキルエステル、並びにクロルアクリル酸アルキル又はヒドロキシアルキル（ここで、アルキル基は好ましくは1～18個の炭素原子を有する）、例えばアクリル酸又はメタクリル酸メチル、アクリル酸又はメタクリル酸エチル又はヒドロキシエチル、アクリル酸又はメタクリル酸プロピル又はヒドロキシプロピル、アクリル酸又はメタクリル酸n-ブチル、イソブチル又はヒドロキシブチル、アクリル酸又はメタクリル酸アミル、ラウリル又はイソアミル、アクリル酸又はメタクリル酸2-エチルヘキシル、エチル、オクチル、メチル、ブチル、3,3'-ジメチルブチル、イソブチル又はイソプロピル、アクリル酸又はメタクリル酸クロルエチル、クロルアクリル酸ブチル、メチル、エチル、イソプロピル又はシクロヘキシル、等；

（b）直鎖状又は分枝鎖状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 飽和カルボン酸のビニル又はアリルエステル、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、酢酸アリル、ビニルベルサテート（versatate）（ $\text{C}_9 \sim \text{C}_{11}$ の α -枝分かれ酸のエステルについての登録商標）、ラウリン酸ビニル、安息香酸ビニル、トリメチル酢酸ビニル、ピバル酸ビニル、トリクロル酢酸ビニル、等；

（c）4～24個の炭素原子を有する α 、 β -エチレン系不飽和ポリカルボン酸のエステル及び半エステル、例えばフマル酸メチル、ジメチル、エチル、ブチル又は2-エチルヘキシル、マレイン酸メチル、ジメチル、エチル、ブチル又は2-エチルヘキシル、等；

（d）ハロゲン化ビニル、例えば塩化ビニル、弗化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニリデン、等；

（e）フルオールオレフィン、例えばテトラフルオールエチレン、等；

（f）ビニル芳香族化合物、好ましくは24個以下の炭

素原子を有するもの、特にスチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メトキシスチレン、2-ヒドロキシメチルスチレン、4-エチルスチレン、4-エトキシスチレン、3,4-ジメチルスチレン、2-クロルスチレン、3-クロルスチレン、4-クロル-3-メチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、4-ジクロルスチレン、2,6-ジクロルスチレン、2,5-ジフルオルスチレン、1-ビニルナフタリン、ビニルトルエン、等から選択されるもの；

(g) 共役脂肪族ジエン、好ましくは3~12個の炭素原子を有するもの、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、2-クロル-1,3-ブタジエン、等；

(h) α , β -エチレン系不飽和ニトリル、好ましくは3~6個の炭素原子を有するもの、例えばアクリロニトリル及びメタクリロニトリル。

【0012】これらの主要モノマーのいくつかは、以下に挙げるような10重量%までのその他のイオン性状のモノマー、いわゆるコモノマーと共重合させることができる：

- ・前記した α , β -エチレン系不飽和カルボン酸モノマー(モノカルボン酸及びポリカルボン酸を含む)、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸等；

- ・第2、第3又は第4級アミン基を含有するエチレン系モノマー、例えばビニルピリジン、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等；

- ・スルホン化エチレン系モノマー、例えばスルホン酸ビニル、スチレンスルホネート等；

- ・ツビッター(両性)イオン性エチレン系モノマー、例えばスルホプロピル(ジメチルアミノプロピル)アクリレート等；

- ・不飽和カルボン酸のアミド、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド等；

- ・アクリル酸又はメタクリル酸とポリヒドロキシプロピル又はポリヒドロキシエチル化アルコールとのエステル。

【0013】また、ポリ酢酸ビニルのような陰イオン性ポリマー又は両性ポリマーも本発明の範囲内で用いることができる。より特定的には、スチレンとアクリレートとのコポリマーを挙げることができる。これらは、カルボキシレート、サルフェート又はスルホネート官能基を含有するブタジエン-スチレンコポリマー及びブタジエン-スチレン-アクリルアミドコポリマーから有利に選択することができる。

【0014】本発明に従う複合粒子において、有機ポリマーは、有機ポリマー中に存在するイオン形成性モノマーの重量の1~50%の範囲のカルボキシレート官能基含有率及び有機ポリマー中に存在するイオン形成性モノマーの重量の5%未満のアミド官能基含有率を有する有

機ポリマーから選択するのが好ましい。これらの有機ポリマーは一般的に-80℃~200℃の範囲のガラス転移温度を有する。

【0015】これらの複合粒子は、通常0.50以下の分散指数を有し、0.30より低い分散指数を有するのが好ましい。ここでの分散指数及び本明細書において規定される全てのその他の分散指数は、次式：

$$I = (\phi_{84} - \phi_{16}) / 2\phi_{50}$$

(ここで、 ϕ_{84} は全粒子の内の84%の粒子が ϕ_{84} より小さい粒径を有するような数値(粒径)であり、 ϕ_{16} は全粒子の内の16%の粒子が ϕ_{16} より小さい粒径を有するような数値(粒径)であり、 ϕ_{50} は平均粒径である)によって決定される。分散指数は、透過式電子顕微鏡法(TEM)によって測定される。

【0016】本発明に従う複合粒子は、5 μ mを超えない平均粒径を有する。この平均粒径は通常少なくとも0.04 μ mであり、0.1~0.3 μ mの範囲であるのが好ましい。これらの粒子及び本明細書において規定される全てのその他の粒子の平均粒径の測定は、TEMを用いて実施される。有機ポリマーコアの直径は通常0.04~5 μ mの範囲である。シェル又は炭酸カルシウム層の厚さは一般的に200nmを超えない。この厚さは通常少なくとも1nmであり、少なくとも5nmであるのが好ましく、5~70nmの範囲であるのがより好ましい。

【0017】有機ポリマーが軟質で変形しやすいために前記したように有機ポリマーコアの外側周縁層中に炭酸カルシウムが埋め込まれるということがある。有機ポリマーが軟質である場合には、例えば有機ポリマーがそのガラス転移温度を越える温度にある時にその中に炭酸カルシウムが埋め込まれるということがある。有機ポリマーと炭酸カルシウムとの間の相互作用から生じる中間層の存在の結果として、有機ポリマーコアの寸法及び炭酸カルシウムの厚さの測定値が変化する。そのため、有機ポリマーコアの寸法及び炭酸カルシウムの厚さを正確に測定することは多少なりとも困難なことがある。従って、上で与えた寸法は純粋に指標として与えられたものである。

【0018】本発明に従う複合粒子は、1~100m²/gの範囲の比表面積を有するのが好ましい。比表面積は、「ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー(Journal of the American Chemical Society)」、60、309(1938年)に記載されたBrunauer-Emmett-Teller法から確立されたASTM規格D-3663-78に従う窒素吸着によって決定されるBET比表面積を意味するものとする。この比表面積は、有機層上の炭酸カルシウム層の多少なりとも平滑な外観を明らかにすることができる。

【0019】次に、本発明は、5 μ mを超えない平均粒径を有する、炭酸カルシウムのシェルから成る中空粒子に関する。炭酸カルシウムシェルの厚さは一般的に20

0 nmを越えない。この厚さは通常少なくとも1 nmであり、少なくとも5 nmであるのが好ましく、5~70 nmの範囲であるのがより好ましい。これらの粒子は一般的に球の形にある。炭酸カルシウムはカルサイトの形にあるのが好ましい。

【0020】これらの中空粒子は通常0.50を越えない分散指数を有し、0.30より低い分散指数を有するのが好ましい。これらの中空粒子は、5 μ mを超えない平均粒径を有する。この平均粒径は通常少なくとも0.04 μ mであり、0.1~0.3 μ mの範囲であるのが好ましい。これらの中空粒子は、1~100 m²/gの範囲の比表面積を有するのが好ましい。

【0021】本発明はまた、有機ポリマーコアが炭酸カルシウムで少なくとも部分的に被覆されて成る複合粒子を含有する懸濁液にも関する。

【0022】これらの懸濁液はコロイド分散体である場合もある。本明細書においてコロイド分散体とは、炭酸カルシウムで被覆された有機ポリマーのコロイド寸法の微細粒子が液相、特に水性液相中に懸濁して成る任意の系を意味するものとする。炭酸カルシウムは完全にコロイド状態で存在していてもよく、イオンの形及びコロイドの形が同時に存在していてもよいが、但し、イオンの形が占める割合はコロイド分散体中の全炭酸カルシウムの約10%を越えないものとする。本発明においては、炭酸カルシウムが完全にコロイドの形にあるコロイド分散体を用いるのが好ましい。

【0023】前記のように、炭酸カルシウムは有機ポリマーコアの外側周縁層中に部分的に埋め込まれていることもできる。これらの複合粒子の懸濁液中の複合粒子は、前記の複合粒子と同じ平均粒径、分散指数、比表面積及びシェル又は炭酸カルシウム層の厚さについての特徴を有する。液相は水性相又は場合によっては水性アルコール相である。

【0024】本発明はまた、炭酸カルシウムシェルから成る中空粒子を含有する懸濁液にも関する。液相は一般的に水性相又は水性アルコール相である。これらの中空粒子の懸濁液中の中空粒子は、前記の中空粒子と同じ平均粒径、分散指数、比表面積及びシェル厚さについての特徴を有する。

【0025】本発明に従う複合粒子の懸濁液の製造方法は、

- ・ラテックスを水酸化カルシウムと接触させる工程、及び
- ・上で得られたラテックスと水酸化カルシウムとの混合物に二酸化炭素を添加し、それによってラテックス粒子上に炭酸カルシウムを沈殿させる工程を含む。

【0026】この出発ラテックスの液相は一般的に水性相であり、水であるのが好ましい。ラテックスが有機ポリマーの分散共重合によって得られたものである場合に

は、液相は水性アルコール性であってもよい。ラテックスの粒子の性状は、前記の複合粒子のポリマーのタイプのものである。

【0027】水酸化カルシウムは、可変的な寸法の水酸化カルシウム粒子の懸濁液の形にあるのが好ましい。この水酸化カルシウム懸濁液は、様々な手段によって、例えば塩基(NaOH、KOH若しくはNH₃)を添加したカルシウム塩又は酸化カルシウムから得ることができる。石灰乳の形の水酸化カルシウム懸濁液が好ましい。酸化カルシウムから得られた水酸化カルシウムの使用は実際、例えばCl⁻又はNO₃⁻のような溶液中のイオンをもたらずカルシウム塩から得られた懸濁液とは対照的に、ラテックス粒子の表面に沈殿した炭酸カルシウム中に不純物が存在してしまうのを防止することを可能にする。これはまた、イオン強度を最低限に減じることによって複合粒子の分散状態のより良好な制御を可能にする。

【0028】水酸化カルシウム懸濁液の粒子濃度は、0.1~3モル/kgの範囲であるのが有利である。その粘度は0.05~0.5 Pa·s (50 s⁻¹において測定した粘度)の範囲であることができる。

【0029】本方法は次のように実施される。ラテックスと水酸化カルシウム懸濁液とを混合する。この混合はどのような順序で行なうこともできる。次いでこの混合物に気体の形の二酸化炭素を導入する。これによって炭酸カルシウムが形成し、これが混合物中の懸濁状のラテックス粒子上に沈殿する。

【0030】プロセスの間ラテックスの安定性を維持してその凝集を防止するために、ラテックスを水酸化カルシウムと接触させる前にラテックスに安定剤を添加するのが一般的である。安定剤としては、エトキシ化アルキルフェノール、ポリエチレングリコール及び(又は)ポリビニルピロリドンタイプの非イオン系界面活性剤を選択することができる。安定剤は一般的にラテックス1 kgあたりに1~50 gの割合で添加され、20 g/kg未満の割合で添加するのが好ましい。ラテックスを安定化するために界面活性剤タイプの安定剤を反応混合物に添加する場合には、気泡が過度に多量に存在してしまうのを防止するために抑泡剤を同時に添加することが必要などがある。

【0031】本方法の第一の変法に従えば、ラテックスと水酸化カルシウムとの混合物に炭酸カルシウム生長抑制剤を導入することができる。この抑制剤は、ラテックス粒子の表面に沈殿する炭酸カルシウムの層の厚さを制御することを可能にする。この抑制剤は、枸橼酸、枸橼酸塩及び(又は)磷酸塩系試薬並びに前記のラテックス安定剤から選択することができる。この抑制剤は、二酸化炭素の前に反応混合物に導入される。

【0032】本発明に従う方法は、20~40℃の範囲の温度において有利に実施される。温度が高ければ高い

ほど、ラテックス粒子の表面に付着する沈殿した炭酸カルシウム粒子の寸法がより大きくなるという点で、温度の選択は粒子の炭酸カルシウム層の最終的な比表面積を変化させることを可能にする。

【0033】本発明に従う方法において、二酸化炭素は、5～50容量%の範囲、好ましくは約30容量%の比の二酸化炭素／空気又は窒素の気体混合物の形で導入するのが好ましい。二酸化炭素の添加は一般的にラテックスと水酸化カルシウムとの混合物に気体混合物を吹き込むことによって行なわれる。

【0034】二酸化炭素は、通常、ラテックスと水酸化カルシウムとの混合物1kg当たり毎時40ミリリットル～200リットル(40ミリリットル／時間／kg～200リットル／時間／kg)の範囲の流量で、ラテックスと水酸化カルシウムとの混合物中に導入される。この流量は、処理されるべきラテックスの量及びラテックス粒子上に沈殿させることが予定される炭酸カルシウム層の厚さの関数として変えることができる。

【0035】本方法の第二の変法に従えば、この方法は、ラテックス粒子上に炭酸カルシウムを沈殿させた後の追加の熟成工程を含むことができる。その目的は、ラテックス粒子上に炭酸カルシウムのより球形の層を作って(ラテックス粒子上の炭酸カルシウムの層を真の球の形により一層近いものにして)ラテックス粒子の表面のこの炭酸カルシウム層の比表面積を低減させることである。この熟成工程は、反応混合物を加熱し又は単に反応混合物を反応温度において静置しておくことによって行なわれる。

【0036】本発明はまた、前記の方法又はその変法の1つによって得られた懸濁液を乾燥させることを特徴とする、有機ポリマー-炭酸カルシウム複合粒子の製造方法にも関する。

【0037】本発明の好ましい具体例に従えば、反応混合物からの複合粒子の分離及びその乾燥は、噴霧によって、即ち混合物を熱い雰囲気中にスプレーすること(スプレー乾燥)によって実施される。噴霧は、任意の既知のスプレー装置、例えばじょうろの口又はその他のタイプのスプレーノズルを用いて行なうことができる。また、いわゆるタービン噴霧器を用いることもできる。本発明の方法において用いることができる様々なスプレー技術については、特に「スプレー・ドライイング(Spray-Drying)」という標題のマスターズ(Masters)による基本書{第2版、1976年、英国ロンドン、ジョージ・ゴドウィン(George Godwin) 出版社}を参照することができる。

【0038】また、「フラッシュ」反応器、例えば本出願人によって開発され、特にフランス国特許第2257326号、同第2419754号及び同第2431321号に記載されたタイプのフラッシュ反応器を用いて、スプレー乾燥操作を実施することもできる。この場合、

プロセスガス(熱いガス)は螺旋動作で射出され、渦を巻いた形で流れる。乾燥させるべき混合物は、ガスの螺旋軌道の対称軸と一致した軌道に沿って射出され、これによって、ガスの運動量を処理されるべき混合物に完全に伝えることができる。従って、ガスは、噴霧、即ち初期混合物を微細な液滴に変換する働きと、得られた液滴を乾燥させる働きとの2つの働きをする。さらに、粒子が反応器内に滞在する時間が極めて短い(一般的には約0.1秒未満)ので、特に、熱いガスと過度に長時間接触させた場合の結果としての過熱の危険性が少なくなるという利点がある。ガス及び乾燥させるべき混合物のそれぞれの流量に応じて、ガスの入口温度は400～900℃の範囲、より特定のには600～800℃の範囲であり、乾燥固体の温度は150～300℃の範囲である。

【0039】前記したフラッシュ反応器に関しては、フランス国特許第2431321号中の図1を特に参照することができる。この反応器は、燃焼室と、ベンチュリ管形又は上部が広がった円錐台の形の接触室とを含む。燃焼室は狭められた通路を介して接触室に通じる。燃焼室の上部には、可燃性相の供給を可能にする開口が設けられる。さらに、燃焼室は内部同軸筒状体を含み、この筒状体はその内部の中央帯域と周辺側の環状帯域とを画定し、小孔、大抵の場合装置の上方部分に配置される小孔を有する。この室は、少なくとも1つの円周上、好ましくは軸に沿って間隔を置いたいくつかの円周上に分布された少なくとも6個の小孔を含む。この室の下方部分に配置される小孔の総面積は非常に小さく、前記内部同軸筒状体中の小孔の総面積の約1/10～1/100であることができる。小孔は通常円形であり、非常に薄い。好ましくは小孔の直径対壁の厚さの比は少なくとも5であり、壁の最小厚さは機械的要請のみによって制限される。最後に、狭められた通路に肘形に曲がった管が設けられる。この管の先端は前記中央帯域の軸に通じる。

【0040】螺旋動作で駆動されるガス相(以下、螺旋相と言う)は、ガス、一般的には空気から成り、これは環状帯域内のオリフィスに導入される。このオリフィスは、該帯域の下方部分に配置されるのが好ましい。狭められた通路の近くで螺旋相を得るためには、前記のオリフィスに低下下、即ち1バールより低い圧力下、より特定のには接触室内の圧力より上の0.2～0.5バールの範囲の圧力下においてガス相を導入するのが好ましい。この螺旋相の速度は一般的に10～100m/秒の範囲、好ましくは30～60m/秒の範囲である。さらに、前記の開口から中心帯域に軸方向に沿って可燃性相(これは特にメタンであることができる)が約100～150m/秒の速度で射出される。可燃性相は、燃料と螺旋相とが接触される領域において任意の慣用の手段によって点火される。その後、狭められた通路を通され

るガス流は、双曲面を形成する母線群に沿った軌道を取る。これらの双曲面を形成する母線は、狭められた通路の付近及びその下に位置する小さい寸法のリングを持つ円周群上を通り、その後、全ての方向に分散する。

【0041】次に、処理されるべき混合物が液体の形で前記の管（肘形に曲がった管）から導入される。この時、液体は多数の液滴に分かれ、それらはそれぞれ一定容量のガスによって移送され、遠心分離効果を生じる動作に付される。通常、液体の流量は0.03～10m/秒の範囲である。螺旋相自体の運動量対液体混合物の運動量の比は高くなければならず、特に少なくとも100でなければならず、1000～10000の範囲であるのが好ましい。狭められた通路付近での運動量は、ガス及び処理されるべき混合物の入口流量並びにこの通路の断面積の関数として計算される。流量が大きくなると液滴の寸法が大きくなる。これらの条件下で、ガス自体の運動の方向及び強さが処理されるべき混合物の液滴に伝えられ、これらの液滴は2つの流れが集まる領域で互いに分散する。さらに、液体混合物の速度は、連続流を得るのに必要とされる最小値に低減される。フラッシュ反応器については、ヨーロッパ特許EP0007846号の明細書及び図1～3を参照することによって、さらに詳しく理解することができるだろう。必要ならばこれを参照されたい。

【0042】別の好ましい態様に従えば、噴霧器の入口温度が約200℃であり且つ出口温度が約120℃であるような態様で噴霧を実施する。

【0043】懸濁液状の複合粒子は、噴霧工程の間にそれらが凝集してしまうのを防止するために、この噴霧操作の前に随意に撓水性を付与するための処理に付すことができる。この撓水性付与処理は、撓水性付与処理剤の化学的性状及び懸濁液媒体の化学的性状によっては、多かれ少なかれ必要であることがわかった。

【0044】本発明はさらに、前記の中空炭酸カルシウム粒子の製造方法に関し、第一の具体例に従えば、この方法は、有機ポリマーコアが炭酸カルシウムで被覆されて成る複合粒子を焼成することを特徴とする。焼成は、複合粒子の有機ポリマーコアが分解して気体になるのに十分な温度において実施する。この温度は通常400～700℃の範囲、より好ましくは650℃である。この焼成によって、有機ポリマーコアは完全に分解して気体になり、この気体が炭酸カルシウムシェルから放出されて、中空粒子が作られる。

【0045】第一の具体例の好ましい変法に従えば、複合粒子を650℃の温度に達するまで毎分約3℃の昇温に付す。次いでこの粒子をこの温度に5時間保つ。

【0046】第二の具体例に従えば、中空炭酸カルシウム粒子の製造方法は、有機ポリマーコアが炭酸カルシウム粒子で被覆されて成る複合粒子を有機ポリマーについての溶剤中に入れることによって有機ポリマーコアを溶解させ、この混合物を遠心分離し、得られた中空粒子を乾燥させることを特徴とする。乾燥は25～200℃の範囲の温度において実施する。

【0047】最後に、本発明は、プラスチック及びエラストマー中の充填材又は添加剤としての複合粒子の使用に関する。これらの製品は、特に、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル及びそれらの誘導体（ポリアミド、ポリスチレン等）のような、衝撃に対して補強することが予定される任意のプラスチックのために用いられる。本発明に従う複合粒子を導入することによって、プラスチックに良好な剛性と同時に、より高い衝撃強さが付与されることがわかった。

【0048】これらの粒子はまた、天然ゴム、ポリイソブレン、ポリブタジエン及びブタジエンとスチレンとのコポリマーのようなエラストマー中にも用いられる。本発明に従う複合粒子を導入することによって、エラストマーに低温可撓性が付与されることがわかった。

【0049】本発明はエラストマー中の充填材としての中空粒子の使用にも関する。これらの粒子は、前記のものと同じエラストマー中に用いるのが好ましい。本発明に従う中空粒子をマトリックス中に導入することによってエラストマー、特にタイヤは、より大きい低温可撓性を得ることがわかった。

【0050】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0051】例1

用いたラテックスはワーマーブーラン社によって市販されているSB112タイプのものである。これは約0℃のガラス転移温度を有するスチレン／ブタジエン／アクリルアミド陰イオン性ターポリマーである。このラテックス用に用いた安定剤は、エトキシ化ノニルフェノールである界面活性剤Cemulsol NP30である。

【0052】操作条件：

T=25℃

【表1】

反応成分	反応成分重量又は流量	特性
固体含有率30.25 %の水 中の懸濁液状のSB112 ラ テックス	74.10 g	平均粒径 = 135 nm
Ca(OH) ₂ 2.76モル/kg を含有する石灰乳	18.28 g	粘度 = 0.05 Pa·s
精製水	904.51 g	
Cemulsol NP30	3.11 g	
CO ₂ 30%を含有するCO ₂ / 空気混合物の形のCO ₂	40 ml/時間/kg	

【0053】SB112ラテックスを反応器に導入し、次いで前もって調製しておいたCemulsol NP30 と精製水とを含有する混合物を攪拌しながら添加する。次いでこの反応混合物に石灰乳を注ぎ、二酸化炭素を吹き込む。反応を通じて攪拌を続ける。並行して混合物の抵抗率を測定する。抵抗率が0.5 kΩより高くなった時にCO₂の吹き込みを停止する。有機ポリマーコアが炭酸カルシウムで被覆されて成り、完全に個別化された、TEMによって測定して140 nmの粒径を有する複合粒子の

懸濁液が得られた。分散指数は0.4だった。懸濁液の濃度は2.7重量%だった。

【0054】例2：本発明に従う分散液の製造
用いた反応成分は、例1におけるのと同じものである。他方で、この場合には泡が形成したために、ローヌーブーラン社によって市販されているRhodorsyl（商標）の形で抑泡剤を添加した。

【表2】

反応成分	反応成分重量又は流量	特性
固体含有率60%のSB112 ラテックス	212.5 g	平均粒径 =135 nm
Cemulsol NP30	17.7 g	
固体含有率10%の Rhodorsyl エマルション	30 g	
精製水	212.5 g	
Ca(OH) ₂ 3.096 モル/ kg を含有する石灰乳	590 g	粘度 =0.05 Pa·s
CO ₂ 10%を含有するCO ₂ / N ₂ 混合物の形のCO ₂	220ℓ/時間/kg	

【0055】SB112ラテックスを反応器に導入し、次いで前もって調製しておいたCemulsolと精製水とRhodorsyl とを含有する混合物を攪拌しながら添加する。次いでこの反応混合物に石灰乳を注ぎ、二酸化炭素を吹き込む。反応を通じて攪拌を続ける。並行して混合物の抵抗率を測定する。抵抗率が0.500kΩより高くなった時(5時間の反応に相当)にCO₂の吹き込みを停止する。有機ポリマーコアが炭酸カルシウムで被覆されて成り、完全に個別化された、TEMによって測定して160nmの粒径を有する複合粒子の懸濁液が得られた。

懸濁液の複合粒子濃度は30重量%だった。複合粒子の懸濁液の無機炭素含有率は15.8g/リットルであり、即ちCaCO₃濃度は132.5g/リットルだった。

【0056】例3: 本発明に従う懸濁液の製造

用いた反応成分は、例1におけるのと同じものである。

操作条件:

T=25℃

【表3】

反応成分	反応成分重量又は流量	特性
30.25 %の懸濁液状のSB 112 ラテックス	71.4 g	平均粒径 = 135 nm
Ca(OH) ₂ 2.80モル/kg を含有する石灰乳	47.5 g	粘度 = 0.05 Pa·s
精製水	927.76 g	
Cemulsol NP30	3.14 g	
CO ₂ 30%を含有するCO ₂ / N ₂ 混合物の形のCO ₂	220ℓ/時間/kg	

【0057】SB112ラテックスを反応器に導入し、次いで前もって調製しておいたCemulsolと精製水とを含有する混合物を攪拌しながら添加する。次いでこの反応混合物に石灰乳を注ぎ、二酸化炭素を吹き込む。反応を通じて攪拌を続ける。並行して混合物の抵抗率を測定する。抵抗率が0.500kΩより高くなった時にCO₂の吹き込みを停止する。有機ポリマーコアが炭酸カルシウムで被覆されて成り、完全に個別化された、TEMに

よって測定して145nmの粒径を有する複合粒子の懸濁液が得られた。炭酸カルシウム層の理論厚さは5nmだった。懸濁液の濃度は3.2重量%だった。

【0058】例4：本発明に従う懸濁液の製造
用いた反応成分は、例1におけるのと同じものである。
操作条件：
T=25℃
【表4】

反応成分	反応成分重量又は流量	特性
29.57 %の懸濁液状のSB 112 ラテックス	75.89 g	平均粒径 = 135 nm
Ca(OH) ₂ 2.80モル/kg を含有する石灰乳	56.42 g	粘度 = 0.05 Pa·s
精製水	918.02 g	
Cemulsol NP30	3.16 g	
CO ₂ 30%を含有するCO ₂ / N ₂ 混合物の形のCO ₂	220ℓ/時間/kg	

【0059】SB112ラテックスを反応器に導入し、次いで前もって調製しておいたCemulsolと精製水とを含有する混合物を攪拌しながら添加する。次いでこの反応混合物に石灰乳を注ぎ、二酸化炭素を吹き込む。反応を

有する混合物を攪拌しながら添加する。次いでこの反応混合物に石灰乳を注ぎ、二酸化炭素を吹き込む。反応を

通じて撹拌を続ける。並行して混合物の抵抗率を測定する。抵抗率が0.5k Ω より高くなった時にCO₂の吹き込みを停止する。有機ポリマーコアが炭酸カルシウムで被覆されて成り、完全に個別化された、TEMによって測定して155nmの粒径を有する複合粒子の懸濁液が得られた。炭酸カルシウム層の理論厚さは10nmだ

った。懸濁液の複合粒子濃度は3.6重量%だった。

【0060】例5：本発明に従う懸濁液の製造
用いた反応成分は、例1におけるのと同じものである。

操作条件：

T=25℃

【表5】

反応成分	反応成分重量又は流量	特性
30.25 %の懸濁液状のSB 112 ラテックス	74.04 g	平均粒径 =135nm
Ca(OH) ₂ 2.80モル/kg を含有する石灰乳	113.21 g	粘度 =0.05 Pa·s
精製水	861.23 g	
Cemulsol NP30	3.16 g	
CO ₂ 30%を含有するCO ₂ /N ₂ 混合物の形のCO ₂	220ℓ/時間/kg	

【0061】SB112ラテックスを反応器に導入し、次いで前もって調製しておいたCemulsolと精製水とを含有する混合物を撹拌しながら添加する。次いでこの反応混合物に石灰乳を注ぎ、二酸化炭素を吹き込む。反応を通じて撹拌を続ける。並行して混合物の抵抗率を測定する。抵抗率が0.5k Ω より高くなった時にCO₂の吹き込みを停止する。有機ポリマーコアが炭酸カルシウムで被覆されて成り、完全に個別化された、TEMによって測定して170nmの粒径を有する複合粒子の懸濁液が得られた。炭酸カルシウム層の理論厚さは20nmだった。懸濁液の複合粒子濃度は5.2重量%だった。

【0062】例6：複合粒子の製造

例2において得られた懸濁液をビューヒ(Buchi)噴霧器を用いて乾燥させる。入口温度は207℃にし、出口温度は122℃にした。有機ポリマーコアが炭酸カルシウムで被覆されて成る球状複合粒子の粉体を得られた。

【0063】例7：本発明に従う中空粒子の製造

例6において得られた粉体を、毎分3℃の昇温速度及び630℃において4時間の安定期間で、630℃において焼成した。こうして、0.2 μ mより小さい粒径(TEMによる)を有する炭酸カルシウムの中空粒子が得られた。

フロントページの続き

(72)発明者 ジル・ミュール
フランス国サン・モール・デ・フォス、ア
ブニュ・エミル・ゾラ、4